

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-265039

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

B32B 15/08

C08J 5/18

C08L 29/14

H05K 3/46

(21)Application number : 11-065633

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1999

(72)Inventor : SUZUKI TAKAYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, FILM ADHESIVE, AND ADHESIVE- COATED COPPER FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain resin composition capable of being formed into a film without using any glass fibers as a reinforcement by using an epoxy resin, a curing agent for the epoxy resin, a phenol/polybutadiene adduct, and polyvinyl butyral as the essential components.

SOLUTION: The curing agent for the epoxy resin is exemplified by dicyandiamide, an acid anhydride, or a phenolic curing agent. The phenolic curing agent is desirably a phenol novolak resin. The curing agent is usually used in an amount of 2-5 pts.wt., (for dicyandiamide) or of 30-80 pts.wt. (for a phenolic curing agent) per 100 pts.wt. epoxy resin. It is desirable that 100 pts.wt. epoxy resin is compounded with 30-100 pts.wt. phenol/polybutadiene adduct and 10-50 pts.wt. polyvinyl butyral. The composition may contain a filler, desirably, in an amount of 50-200 pts.wt. per 100 pts.wt. epoxy resin.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265039

(P2000-265039A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B 4 F 0 7 1
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	S 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/18	C F C	C 0 8 J 5/18	C F C 4 J 0 0 2
C 0 8 L 29/14		C 0 8 L 29/14	5 E 3 4 6
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-65633

(22) 出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 鈴木 隆之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内

(74) 代理人 100085305

弁理士 廣瀬 章

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、フィルム状接着剤及び接着剤付き銅はく

(57) 【要約】

【課題】 ガラス繊維を補強材として加えることなくフィルム化可能なエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂及びその硬化剤、フェノール類付加ポリブタジエン並びにポリビニルブチラールを必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 エポキシ樹脂及びその硬化剤、フェノール類付加ポリブタジエン並びにポリビニルブチラルを必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物をフィルム状とし、半硬化させてなるフィルム状接着剤。

【請求項3】 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物をワニスとして銅はくの片面に塗布し、半硬化させてなる接着剤付き銅はく。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物、フィルム状接着剤及び接着剤付き銅はくに関する。

**【0002】**

【従来の技術】携帯電話に用いられるプリント配線板の絶縁層には、携帯電話が高周波を扱う電子機器であることから、低誘電率であることが必要とされる。エポキシ樹脂及びその硬化剤並びにフェノール類付加ポリブタジエンを必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物は、その硬化物が低誘電率であることからこのような用途に適している。

【0003】携帯電話は近年ますます小型軽量化しており、薄型のプリント配線板が用いられている。プリント配線板を薄型化するためには絶縁層を薄型化する必要がある。そこで、フィルム状接着剤を用いて絶縁層を形成する方法又は接着剤付き銅はくを用いて絶縁層と導電層を形成する方法が採用されるようになってきている。また、バイアホールを形成するなど各種の加工手段としてレーザ加工法が採用されるようになってきている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】ところが、エポキシ樹脂及びその硬化剤並びにフェノール類付加ポリブタジエンを必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物は、フィルム状とするためには、ガラス繊維を補強材として加えるが必要であった。ガラス繊維は融点が高いため、ガラス繊維を補強材として含む絶縁層はレーザ加工が困難である。

【0005】請求項1に記載の発明は、エポキシ樹脂及びその硬化剤並びにフェノール類付加ポリブタジエンを必須成分としてなり、ガラス繊維を補強材として加えることなくフィルム化可能なエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたフィルム状接着剤を提供することを目的とする。

【0007】さらに、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いた接着剤付き銅はくを提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明

は、エポキシ樹脂及びその硬化剤、フェノール類付加ポリブタジエン並びにポリビニルブチラルを必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物である。

【0009】また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物をフィルム状とし、半硬化させてなるフィルム状接着剤である。

【0010】さらに、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物をワニスとして銅はくの片面に塗布し、半硬化させてなる接着剤付き銅はくである。

**【0011】**

【発明の実施の形態】エポキシ樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ビスフェノール系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラック系エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール系エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、環状脂肪族系エポキシ樹脂、これらのハロゲン化物、これらの水素添加物などを挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】エポキシ樹脂の硬化剤としては、ジシアンジアミド、酸無水物、フェノール系硬化剤などが挙げられる。フェノール系硬化剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ポリビニルフェノール、フェノールノボラック樹脂（ハロゲン化物又は水素化物を含む）、ビスフェノールAノボラック樹脂（ハロゲン化物又は水素化物を含む）などが挙げられる。中でも、硬化物の耐熱性が優れることから、フェノールノボラック樹脂が好ましい。硬化剤の配合割合はエポキシ樹脂100重量部に対して、ジシアンジアミドでは2～5重量部、フェノール系硬化剤では30～80重量部の範囲で適宜選択される。

【0013】硬化剤のほか、必要により硬化促進剤を配合することもできる。硬化促進剤としては、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。硬化促進剤の配合割合は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.01～20重量部の範囲で適宜選択される。

【0014】フェノール類付加ポリブタジエンは、ポリブタジエンにフェノール類を付加させて得られる。ここで用いられるポリブタジエンには、ブタジエン単体重合体のほか、ブタジエンとスチレン等のビニルモノマーとの共重合体又はブタジエンとイソプレン等のジオレフィン類との共重合体などブタジエンを重合成分とする共重合体を含む。ポリブタジエンに付加させるフェノール類としては、一価フェノール、多価フェノール又はこれらのアルキル置換体から選ばれるものを使用することができる。フェノール類付加ポリブタジエンは、エポキシ樹脂100重量部に対して30～100重量部の範囲で配合するのが好ましい。フェノール類付加ポリブタジエン

の配合量が、エポキシ樹脂100重量部に対して30重量部未満であると誘電率が高くなる傾向にあり、100重量部を超えると耐熱性が低下する傾向にあり、フェノール類付加ポリブタジエンを、エポキシ樹脂100重量部に対して50～80重量部の範囲で配合するのがより好ましい。

【0015】ポリビニルブチラールは、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとを酸触媒で反応させて生成する樹脂であり、他の樹脂との相溶性がよいことが知られている。本発明においては、ブチラール化度60～90モル%、重合度1500～2500のものが好ましく用いられる。ブチラール化度が、60モル%未満であると耐熱性が不十分となる傾向があり、90モル%を超えるとワニスとしたときに粘度が高くなる傾向を示す。また、重合度は、1500未満であると耐熱性が不十分となる傾向があり、2500を超えるとワニスとしたときに粘度が高くなる傾向を示す。このことから、ブチラール化度70～85モル%、重合度2000～2400のものがより好ましく用いられる。このようなポリビニルブチラールとしては市販品を使用することができる。ポリビニルブチラールの市販品としては、エスレックスBX-1、エスレックスBX-2、エスレックスBX-5（以上積水化学工業株式会社商品名）、デンカブチラール5000A、デンカブチラール6000C、デンカブチラール6000EP（以上電気化学工業株式会社商品名）などが挙げられる。ポリビニルブチラールは、エポキシ樹脂100重量部に対して10～50重量部の範囲で配合するのが好ましい。ポリビニルブチラールの配合量が、エポキシ樹脂100重量部に対して10重量部未満であるとフィルム化したときに脆くなる傾向にあり、50重量部を超えると耐熱性が低下する傾向にある。このことから、ポリビニルブチラールを、エポキシ樹脂100重量部に対して20～40重量部の範囲で配合するのがより好ましい。

【0016】一般のエポキシ樹脂組成物と同様に、増量及び機械的特性を改善するために充填材を配合してもよい。配合する充填材としては、誘電率に影響しないことからシリカを用いるのが好ましい。用いられるシリカは、電気絶縁樹脂に配合されるものであれば特に制限がない。また、配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して50～200重量部の割合で適宜選択される。

【0017】本発明になるエポキシ樹脂組成物は、接着剤ワニスとして以後の工程に供される。接着剤ワニスの溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどを使用することができる。これらは単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよ

い。溶剤の配合割合は、エポキシ樹脂組成物の固形分100重量部に対して1～200重量部の範囲が好ましく、30～100重量部の範囲がより好ましい。1重量部未満であると塗工性が悪くなる傾向にあり、200重量部を超えると成形後の耐熱性が悪くなる傾向にある。

【0018】本発明の接着剤シートは、上記のようにして調製した接着剤ワニスをキャリアーフィルムの片面に塗工し、加熱して溶剤を除くと共に、熱硬化性樹脂を半硬化状態にすることにより調製される。塗工方法としては、例えばナイフコーター法、流延法など公知の方法によることができ、特に制限はない。シートの厚さは、30～150 $\mu$ mの範囲で用途に応じて適宜選択される。シートの厚さが30 $\mu$ m未満であると、内層回路と外層回路との絶縁性を確保しにくくなる傾向にある。また、また150 $\mu$ mを超えるとシートを平滑に形成するのが困難となる傾向にある。

【0019】キャリアーフィルムとしては、銅はく、アルミはくなどの金属はく、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどを使用することができる。キャリアーフィルムは通常取り除かれることから、表面を離型剤により処理したものを使用することができる。銅はくをキャリアーフィルムとしたときには、キャリアーフィルムを取り除かず用いることにより絶縁層と導電層を同時に形成することができ、IVHを有する多層回路基板などの製造に特に有用である。

#### 【0020】

##### 【実施例】実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量177.5、油化シェルエポキシ株式会社製、エビコート828（商品名）を使用）100重量部、フェノール付加ポリブタジエン（60重量%溶液（溶剤：キシレン/メチルエチルケトン混合溶剤、混合比（重量比）キシレン/メチルエチルケトン=10/30）、日本石油化学株式会社製、PB-1000（商品名）を使用）125重量部、ポリビニルブチラール（ブチラール化度70モル%、重合度2000、デンカ株式会社製、デンカブチラール5000A（商品名）を使用）30重量部及びシリカ125重量部をメチルエチルケトン60重量部に溶解分散させて接着剤ワニスを調製した。

【0021】調製した接着剤ワニスを、厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、ルミラー（商品名）を使用）をキャリアーフィルムとして用い、半硬化後の厚さが80 $\mu$ mとなるように常法により塗工し、60℃で10分間、続いて130℃で5分間、さらに150℃で10分間加熱することにより半硬化させた。次に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がしたところ、ポリエチレンテレフタレートフィルムがない状態でもフィルム状を維持することができた。

【0022】次に、調製した接着剤ワニスを厚さ18 $\mu$ mの銅はく粗化面に、半硬化後の厚さが80 $\mu$ mとなるように常法により塗工し、60℃で10分間、続いて130℃で5分間、さらに150℃で10分間加熱することに半硬化させて接着剤付き銅はくを作製した。得られた接着剤付き銅はくを2枚、銅はくが外側となるようにして重ね、温度175℃、圧力3MPaで90分間加熱加圧して接着剤を硬化させ、両面銅張硬化物を得た。得られた両面銅張硬化物について、両面の銅はくをエッチングにより全面除去した後、JIS C 6481に定めるブリッジ法（周波数1MHz）により求めた比誘電率は3.5であった。

【0023】比較例1  
ポリビニルブチラールを配合しないほかは実施例1と同様にして接着剤ワニスを調製した。調製した接着剤ワニスを、実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工し半硬化させた。そして、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がしたところ、ひび割れて使用不可能となった。次に、調製した接着剤ワニスを厚さ18 $\mu$ mの銅はく粗化面に塗工し、実施例1と同様にして半硬化させた。得られた接着剤付き銅はくを2枚、銅はくが外側となるようにして重ね、実施例1と同

様にして接着剤を硬化させて両面銅張硬化物を得た。得られた両面銅張硬化物について、両面の銅はくをエッチングにより全面除去した後、JIS C 6481に定めるブリッジ法（周波数1MHz）により求めた比誘電率は3.9であった。

【0024】酸化還元処理を施して粗化したガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板に実施例1で作製した接着剤付き銅はくを重ね、温度175℃、圧力3MPaで90分間加熱加圧して張り合わせた。張り合わせた銅はく面をエッチングして直径100 $\mu$ mのコンフォーマルマスクを作製した。そして、炭酸ガスレーザ加工機（日立精工株式会社製、LCO-1A21（商品名）を使用）により、加工周波数500ヘルツ、パルス幅10 $\mu$ sにてレーザ加工を行ったところ、3回の照射にて良好なIVHを形成することができた。

【0025】

【発明の効果】本発明になるエポキシ樹脂組成物は、ガラス繊維を補強材として加えることなくフィルム化可能である。そして、本発明になるフィルム状接着剤又は接着剤付き銅はくを用いることにより硬化物のレーザ加工が容易となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA30 AA42 AA78 AE02  
AH19 BC01  
4F100 AB17B AB33B AK23A AK29A  
AK53A AL05A AL06A BA02  
CA02A CB00A CC00A EH46A  
EJ08 EJ17 EJ42 GB43 JB15A  
JG05 JL01  
4J002 AC052 AC112 BC124 BE063  
CC044 CD011 CD021 CD051  
CD061 CD071 CD121 EJ036  
EL136 EN007 EN137 ET006  
EU117 EW007 FD010 FD144  
FD146 FD157 GJ01 HA08  
5E346 AA12 AA15 AA16 CC09 CC32  
CC41 GG02 HH31